

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. August 2001 (23.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/60877 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 220/58,  
A01N 25/10(72) Erfinder: ZERRER, Ralf; Karolingerling 10, 63791  
Karlstein (DE). KUPFER, Rainer; Bahnhofstrasse 89,  
65795 Hattersheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01170

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, ID, IL, JP,  
KR, MX, SG.(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Februar 2001 (03.02.2001)(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

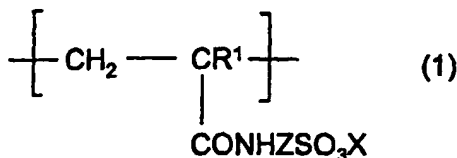
(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht(30) Angaben zur Priorität:  
100 07 044.2 16. Februar 2000 (16.02.2000) DEZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brün-  
ingstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(54) Title: COPOLYMERS AND THEIR USE AS DRIFT CONTROL AGENTS

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE UND DEREN VERWENDUNG ALS DRIFT CONTROL AGENTS



(57) Abstract: The invention relates to copolymers, consisting essentially of between 1 and 90 % by weight of the recurring structural unit of formula (1), wherein R<sup>1</sup> represents hydrogen or methyl, Z represents a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkylene group and X represents hydrogen, alkali or ammonium, between 10 and 99 % by weight of a recurring structural unit derived from olefinic unsaturated co-monomers which have at least one oxygen, nitrogen, sulphur or phosphor atom and between 0 and 20 % by weight of cross-linking structures which have been obtained from monomers with at least two olefinic double bonds. Said copolymers are suitable

for use as drift control agents for crop protection agents.

(57) Zusammenfassung: Beansprucht werden Copolymere bestehend im wesentlichen aus 1 bis 90 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1), worin R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl, Z eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe und X Wasserstoff, Alkali oder Ammonium bedeuten, 10 bis 99 Gew.-% einer Wiederkehrenden Struktureinheit, die sich von olefinisch ungesättigten Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen, ableiten sowie 0 bis 20 Gew.-% aus vernetzten Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind. Diese Copolymeren eignen sich als drift control agents für Pflanzenschutzmittel.

WO 01/60877 A1

WO 01/60877

PCT/EP01/01170

1

## Beschreibung

### 5 Copolymere und deren Verwendung als drift control agents

Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz wasserlöslicher oder wasserquellbarer Copolymere auf Basis von Acrylamido-alkylsulfonsäuresalzen als "drift control agents" in Pflanzenschutzmitteln.

10 Pestizide werden in sehr effizienter Weise unter Einsatz von Sprühtanks in Flugzeugen, Traktoren oder anderen Vorrichtungen auf landwirtschaftliche Produktionsfelder aufgebracht. Um eine möglichst genaue Platzierung der Wirksubstanzen zu erreichen, ist es erforderlich einen möglichst engen Sprühkegel zu erhalten und ein Abdriften des Sprühnebels aus dem Zielort heraus  
15 zu vermeiden.

Die Drift des Sprühkegels wird im wesentlichen durch die Tröpfchengröße bestimmt. Je kleiner die Tröpfchen, umso länger die Verweilzeit in der Luft und umso größer die Tendenz zu verdampfen und/ oder horizontal abzudriften und den Zielort zu verfehlen.

20 Eine deutliche Minimierung des Drift-Effektes kann durch Zusatz geeigneter "drift control Agentien" zu Pestizid-Formulierungen erreicht werden, die eine Vergrößerung der Tröpfchen im Sprühnebel bewirken. Die mit drift control Agentien modifizierten Formulierungen müssen darüber hinaus gegenüber den Scherkräften, denen sie in den Sprühpumpen- und -düsen ausgesetzt sind,  
25 unempfindlich sein. Gute biologische Abbaubarkeit, Kompatibilität mit anderen Bestandteilen der Pflanzenschutzmittel, sowie eine hohe Lagerstabilität und Temperaturstabilität sind weitere Anforderungen an "drift control agents". Es ist Stand der Technik, dass die Rheologie wässriger Mittel durch Zusatz wasserlöslicher Polymere, beispielsweise Polyacrylamide, Acrylamid/  
30 Acrylsäurepolymere, Natriumpolyacrylat, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Polysaccharide, natürlicher und synthetischer guar gum (US 4,413,087, US 4,505,827, US 5,874,096) modifiziert werden kann.

WO 01/60877

PCT/EP01/01170

Unbefriedigend ist das viskoelastische Verhalten der Additive unter Scher- und Druckkräften.

Unter mechanischer Beanspruchung in der Sprühhvorrichtung wird die Viskosität abgesenkt und die Größe der Tröpfchen im Sprühnebel reduziert.

5

Ein weiterer Nachteil ist, dass die zur Modifizierung der Viskosität wässriger Zubereitungen eingesetzten Polymere in Gegenwart von Elektrolyten, beispielsweise Natriumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat ihre verdickende Wirkung zum Teil verlieren. Cellulose-Derivate haben eine hohe Toleranz gegenüber Elektrolyten, sind jedoch zu wenig temperaturstabil. Biopolymere, wie xanthan gum sind zwar elektrolyt- und thermostabil, jedoch teuer und wenig lagerstabil.

10

Sowohl aus ökonomischen, als auch aus ökologischen Gründen ist man bestrebt, geeignete "drift control agents" zu finden, die auch unter dem Einfluss von Scherkräften, in Gegenwart von Elektrolyten, sowie bei Temperaturbelastung die Tröpfchenvolumina der wässrigen Mittel effektiv vergrößern und ein Abtriften des Sprühkegels reduzieren.

15

Polymere aus Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure und Acrylamid und deren Verwendung als Additiv in Zementschlämmen zur Zementation von Tiefbohrungen ist aus DE 197 52 093 bekannt.

20

Überraschenderweise wurde gefunden, dass wasserlösliche und wasserquellbare Copolymerisate auf Basis von Acrylamidoalkylsulfonaten und olefinisch ungesättigten Monomeren, die mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und 0 bis 20 Gew.-% eines geeigneten Vernetzers enthalten, sehr gute Verdickungsmittel wässriger Zubereitungen sind und beim Versprühen dieser Mittel eine Vergrößerung der Teilchen und eine Reduktion des Sprühkegels bewirken. Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere gute Viskositätseigenschaften. Die Teilchenvolumina werden unter Einwirkung von Scherkräften nur geringfügig reduziert. Darüber hinaus zeichnen

25

30

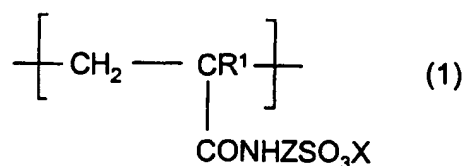
WO 01/60877

PCT/EP01/01170

sich die erfindungsgemäßen Mittel durch eine hohe Elektrolyt-, Temperatur- und Lagerstabilität aus.

Gegenstand der Erfindung sind Copolymere bestehend im wesentlichen aus 1 bis 90 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1)

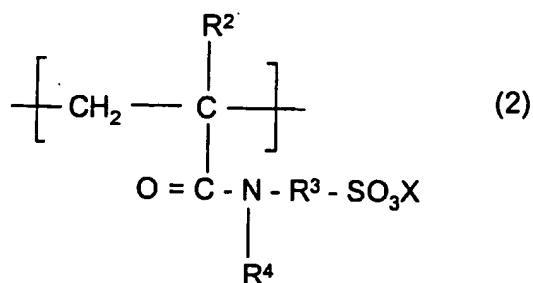
5



worin  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl, Z eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe und X Wasserstoff, Alkali oder Ammonium bedeuten, 10 bis 99 Gew.-% einer wiederkehrenden

10 Struktureinheit, die sich von olefinisch ungesättigten Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen, ableiten sowie 0 bis 20 Gew.-% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind.

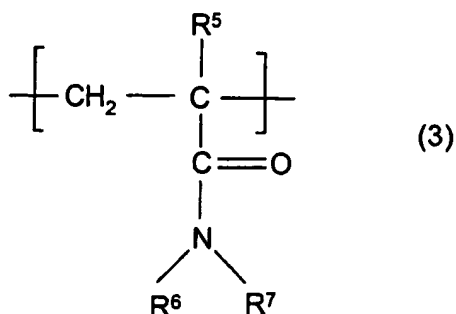
15 Ausgenommen sind solche Copolymere, die aus 1 - 99 Gew.-% Struktureinheiten der Formel 2



20 wobei  $\text{R}^2$  = Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^3$  =  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylen,  $\text{R}^4$  =  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl oder Wasserstoff und X = Ammonium, Lithium, Natrium, Kalium, ein Amin oder ein Gemisch dieser Substanzen bedeuten und aus 99 - 1 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (3)

WO 01/60877

PCT/EP01/01170



wobei  $\text{R}^5$  = Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl bedeuten, bestehen.

5

Bevorzugtes Monomer unter der Formel 1 ist 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure und deren Salze, vorzugsweise das Ammoniumsalz. Als olefinisch ungesättigte Monomere, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom enthalten, kommen beispielsweise infrage Styrolsulfonsäure,

10

Acrylamidopropylmethylensulfonsäure (AMPS), Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure (und deren Anhydrid) sowie die Salze der im vorangegangenen erwähnten Säuren mit ein- und zweiwertigen Gegenionen.

Bevorzugt angewendet werden als Gegenionen Lithium, Natrium, Kalium,

15

Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium, worin die Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge in einem Bereich von  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$  variieren kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach

20

ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung finden. Besonders bevorzugt werden Natrium und Ammonium als Gegenionen. Der Neutralisationsgrad der Molfraktion der im vorangegangenen beschriebenen Säuren kann auch von 100 % abweichen. Geeignet sind alle Neutralisationsgrade zwischen 0 und 100 %, besonders bevorzugt ist der Bereich

25

zwischen 70 und 100 %.

WO 01/60877

PCT/EP01/01170

Weiterhin kommen in Frage Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, offenkettige oder cyclische N-Vinylamide (Vinylactame) mit einer Ringgröße von 3 bis 9, beispielsweise N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA), N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam. Amide der Acryl- bzw. Methacrylsäure sind ebenfalls als Monomere verwendbar. Als Beispiel sind unter anderem Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, Methacrylamid, alkoxylierte Acryl- bzw. Methacrylamide (z.B. MAPTAC, APTAC) zu nennen. Weitere geeignete Monomere sind 2- und 4-Vinylpyridin, Vinylacetat, Methacrylsäureglycidyl, Acrylnitril, Vinylphosphonsäure und deren Ester bzw. Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, DADMAC und Vinylsulphonsäure oder deren entsprechende Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> oder Ca<sup>2+</sup> Salze. Selbstverständlich können auch Kombinationen der aufgeführten Monomeren vorliegen. Wie bereits erwähnt, kann sich die Summe der eingesetzten Comonomere auf 9,99 bis 98,99 % der Gesamtmasse des Polymeren belaufen.

Die erfindungsgemäß als "drift control agents" in Pflanzenschutzmittel eingesetzten Polymere können vernetzt sein, d.h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymer einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat oder Methacrylate, z.B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Allylverbindungen, wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, des weiteren Allyl- oder Vinylether, beispielsweise Dipropylenglykol-diallylether, Polyglykoldiallylether, Triethylenglykoldivinylether, Hydrochinon-diallylether, multifunktionelle Alkohole, Tetraethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropan-diallylether, Methylen-bis-acrylamid oder Divinylbenzol.

WO 01/60877

PCT/EP01/01170

Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden durch radikalische Copolymerisation in C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen, vorzugsweise in tert.-Butanol hergestellt.

- Die Polymerisation kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowie bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.
- 10 Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche Felder oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische oder anorganische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylenketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen, wie z.B. Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxyverbindungen, wie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfonsäure, wie Benzolsulfonsäure und Toluolsulfonsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen
- 20 unlöslich sein.

Die Polymere weisen im allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 20 000 000 g/mol auf Bevorzugt ist ein Molekulargewicht von 20 000 bis 5 000 000, insbesondere 100 000 bis 1 500 000 g/mol.

25

- Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Pestizidzubereitungen, die ein Copolymer aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel 1 aus Struktureinheiten, die sich von einem Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom enthaltenden olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten und vernetzenden Strukturen wie oben beschrieben, enthalten. Die
- 30 Pestizidzubereitungen können auch Copolymere aus den Monomeren der Formeln 2 und 3 enthalten. Die Pestizidzubereitungen enthalten neben diesen Copolymeren, die als drift control agent dienen, die hier üblichen Wirkstoffe wie

WO 01/60877

PCT/EP01/01170

Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide oder Rodentizide. Bevorzugt sind Herbizidzubereitungen. Geeignete Herbizidwirkstoffe sind insbesondere Glyphosate, aber auch Acifluorfen, Asulam, Benazolin, Bentazone, Bilanafos, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, Dalapon, Dicamba, Dichlorprop, Diclofop, Endothall, Fenach, Fenoxaprop, Glamprop, Fluazifop, Flumiclorac, Fluoroglacofen, Fomesafen, Fosamine, Glufosinate, Haloxifop, Imazapic, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Methyrlarsonicacid/MSMA, Naptalam, Picloram, Quinclorac, Quizalofop, 2,3,6-TBS-TCA.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können die Copolymerisate auf Basis von Acrylamido-alkylsulfonsäuresalzen als drift control agents in nahezu beliebiger Menge enthalten. Bevorzugt sind folgende Zubereitungen:

Formulierungen als "Tank-mix" und "ready to use compositions" enthalten 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,0025 bis 2 Gew.-% Pestizid und 0,0001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,0025 bis 2 %, besonders bevorzugt 0,02 bis 1 % des erfindungsgemäßen Copolymers. Das Gewichtsverhältnis Copolymerisat zu Pestizid kann hier zwischen 1: 10 bis 500: 1, insbesondere 1:4 bis 4:1 sein.

Konzentrat-Formulierungen, die vor dem Gebrauch verdünnt werden, können das Pestizid in den Gewichtsmengen 5 bis 60 %, bevorzugt 20 bis 40 % und das Copolymer auf Basis von Acrylamido-alkylsulfonsäuresalzen in den Mengen von 3 bis 50 Gew.-% enthalten. Das Gewichtsverhältnis Copolymer zu Pestizid kann hier zwischen 1:20 bis 1:1, bevorzugt 1:10 bis 1:2 liegen.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können neben den Copolymeren auf Basis von Acrylamido-alkylsulfonsäuresalzen weitere Verdickungsmittel, Antigelmittel, Frostmittel, Lösungsmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Adjuvants, Bindemittel, Antischaummittel, Verdünner, und Netzmittel enthalten.



WO 01/60877

PCT/EP01/01170

Als Verdickungsmittel können Xanthan gum und/oder Cellulose, beispielsweise Carboxy-, Methyl-, Ethyl- oder Propylcellulose in den Gewichtsmengen von 0,01 bis 5 % bezogen auf das fertige Mittel eingesetzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich Monopropylenglycol, tierische und mineralische Öle. Als

- 5 Dispergiermittel und Emulgator eignen sich nichtionische, amphotäre, kationische und anionische Tenside.

Als Konservierungsmittel können organische Säuren und ihre Ester, beispielsweise Ascorbinsäure, Ascorbinpalmitat, Sorbat, Benzoesäure, Methyl- und Propyl-4- Hydroxybenzoat, Propionate, Phenol, beispielsweise

- 10 2-Phenylphenat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Formaldehyd, schwefelige Säure und deren Salze eingesetzt werden. Als Entschäumer eignen sich Polysilicone. Als Adjuvants stehen zur Verfügung Polyglycerinester, Alkoholethoxylate, Alkylpolysacharide, Fettaminethoxylate, Sorbitan- und Sorbitolethoxylatderivate und Derivate des Alk(en)ylbemsteinsäureanhydrid sein. Als Verdünner, Absorber  
15 oder Träger eignen sich Carbon Black, Talg, Kaolin, Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumstearat, Natriumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Natriumsulfat, Silikate und Natriumbenzoat.

Als Netzmittel können Alkoholethoxylate/-propoxylate verwendet werden.

20

Zur Beurteilung des Einflusses der erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate aus dem Natriumsalz des 2-Acrylamido-2-methylsulfonates und Acrylamid auf das Drift-Potential einer wässrigen Formulierung wurden die durchschnittlichen Tröpfchenvolumina des Sprühnebels, sowie die Verteilung der Tröpfchengrößen,  
25 sowohl unter Normalbedingungen als auch unter der Einwirkung von Scherkräften, ermittelt und den für reines Wasser ermittelten Werten gegenübergestellt.

WO 01/60877

PCT/EP01/01170

Tabelle 1: Mittlerer Durchmesser ( $\mu\text{m}$ ) der Tröpfchen

Substanz	Durchmesser ( $\mu\text{m}$ )	
	ohne Scherkraft	mit Scherkraft
Wasser	262	260
Emigen DPR	476,1	296,3
Polymer 1	510	420

- 5 Eine wässrige Lösung aus 0,12 g/l Polymer 2000 bzw. 12,00 g/l Emigen DPR wurde bei einer Temperatur von 20°C mit einer Teejet XR8003 VS Spraydüse (tip@ 40 psi) mit einer Distanz von 30 cm auf ein Aerometrics PDPA Laser Meßsystem (325 Volt) aufgesprüht und die Teilchendurchmesser von 10 000 Tröpfchen ermittelt. Die Messung wurde jeweils dreimal wiederholt.
- 10 Mittels einer Drehkolbenpumpe mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 4,0 gal/min und insgesamt 12 Umdrehungen wurden die wässrigen Lösungen bei einer Temperatur von 20°C Scherkräften ausgesetzt und die Tröpfchendurchmesser ermittelt.

15 Tabelle 2: Anteil der Tröpfchen in Volumen-% < 150  $\mu\text{m}$ 

Substanz	Volumen-%	
	ohne Scherkraft	mit Scherkraft
Wasser	19,0	19,0
Emigen DPR	6,6	16,6
Polymer 1	7,0	9,5

Chemische Bezeichnung von Emigen® DPR aus Tabelle 1 und 2:

- 20 teilverseiftes Polyacrylamid

Die Herstellung des Polymers 1 erfolgte wie folgt:

Copolymerisat aus 70 Gew.-% AMPS und 30 Gew.-% AM, Ammoniumsalz

WO 01/60877

PCT/EP01/01170

In einem 3 Liter Quickfitkolben mit Ankerrührer, Rückflusskühler mit Abgaswäscher, kombiniertes Thermometer/pH Meter und einem Gaseinleitungsrohr wurden 1700 g rektifiziertes tert.-Butanol vorgelegt und mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt. Das Reaktionsgefäß befand sich in einem

5 Heizbadthermostaten.

Dieses Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoffgas überschichtet und im leichten Stickstoffgegenstrom 245 g Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure AMPS 2404® (eingetragene Marke der Lubrizol) eingetragen. Das AMPS löste sich im tert.-

10 Butanol nicht vollständig auf und lag teilweise als Feststoffdispersion vor. Der pH-Wert dieses Gemisches lag unterhalb von 1. Durch das Gaseinleitungsrohr wurde oberhalb der flüssigen Phase gasförmiges Ammoniak eingeleitet bis der pH-Wert der Dispersion zwischen 7 und 8 lag. Nach Erreichen des gewünschten pH-Wert Bereichs wurde noch 1 Stunde nachgerührt und der pH-Wert kontinuierlich

15 erfasst. Das Reaktionsgefäß wurde wieder mit Stickstoff überschichtet und es wurden 105 g Acrylamid eingetragen. Nach Eintrag des Acrylamids wurde erneut der pH-Wert kontrolliert und gegebenenfalls in den Bereich pH 7-8 korrigiert. Es wurde für mindestens 1 Stunde ein konstanter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach dieser Inertisierungszeit wurde der Restsauerstoffgehalt durch eine

20 Sauerstoffelektrode überprüft. Sollte der gemessene Wert an Restsauerstoff in der flüssigen Phase den Wert von 1 ppm übersteigen, muss erneut inertisiert werden bis dieser Wert erreicht wird. Danach wurden im leichten Stickstoffstrom 1,5 g AIBN zugegeben und der Reaktionskessel auf 60°C erwärmt. Kurz nach Erreichen einer Innentemperatur von 60°C wurde das Einleiten von Stickstoffgas

25 beendet und die Polymerisationsreaktion startete typischerweise nach einigen Minuten, was durch eine Temperaturerhöhung 10 - 15°C festgestellt werden konnte. Ungefähr 30 Minuten nach Einsetzen der Polymerisationsreaktion war das Temperaturmaximum überschritten und die Temperatur im Reaktionsgefäß wurde durch das Heizbad bis zum Siedepunkt des tert.-Butanols erhöht. Unter leichtem

30 Rückfluss wurde die nun viskose Masse zwei Stunden nachgerührt.

**WO 01/60877****PCT/EP01/01170**

Das Reaktionsprodukt, welches als viskose Suspension von Polymeren im tert.-Butanol vorliegt, wurde durch Abfiltrieren des tert.-Butanols und anschließender Trocknung im Vakuumtrockenschrank abgetrennt.

- 5 Ausbeute: 365 g Polymer 1  
Ammoniumsalz von Poly (Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)  
Trockengehalt: 96 Gew.-% (2,5 % tert.-Butanol, 1,5 % Wasser)  
k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 212

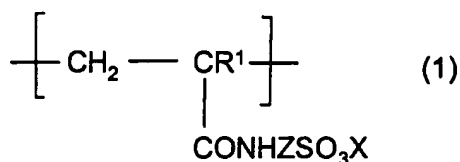
WO 01/60877

PCT/EP01/01170

## Patentansprüche

1. Copolymere bestehend im wesentlichen aus 1 - 90 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1)

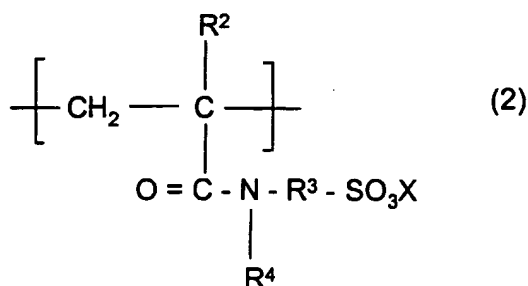
5



worin  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl, Z eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe und X Wasserstoff, Alkali oder Ammonium bedeuten, 10 bis 99 Gew.-% einer wiederkehrenden

10 Struktureinheit, die sich von olefinisch ungesättigten Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen, ableiten sowie 0 bis 20 Gew.-% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind, ausgenommen solche Copolymere, die aus 1 - 99 Gew.-% Struktureinheiten der

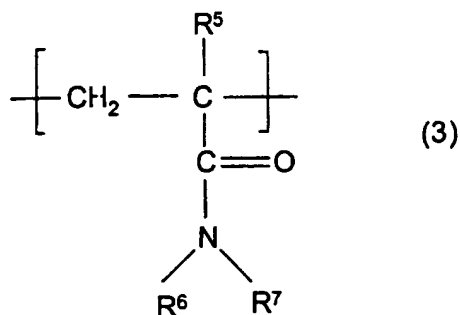
15 Formel (2)



wobei  $\text{R}^2$  = Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^3$  =  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylen,  $\text{R}^4$  =  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl oder  
 20 Wasserstoff und X = Ammonium, Lithium, Natrium, Kalium, ein Amin oder ein Gemisch dieser Substanzen bedeuten und aus 99 - 1 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (3)

WO 01/60877

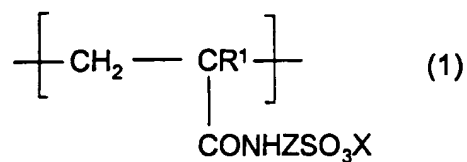
PCT/EP01/01170



wobei  $\text{R}^5$  = Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl bedeuten, bestehen.

5

2. Pestizidzubereitungen, enthaltend Copolymere bestehend im wesentlichen aus 1 bis 90 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1)



10

worin  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl, Z eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe und X Wasserstoff, Alkali oder Ammonium bedeuten, 10 bis 99 Gew.-% einer wiederkehrenden Struktureinheit, die sich von olefinisch ungesättigten Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen, ableiten sowie 0 bis 20 Gew.-% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind.

15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F220/58 A01N25/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 49 840 A (THE LUBRIZOL CORP.) 12 May 1977 (1977-05-12) ---	
A	WO 99 26991 A (CLARIANT GMBH) 3 June 1999 (1999-06-03) cited in the application ---	
A	EP 0 852 238 A (HÜLS AG) 8 July 1998 (1998-07-08) -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2001

Date of mailing of the international search report

28/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01170

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2549840 A	12-05-1977	NONE	
WO 9926991 A	03-06-1999	DE 19752093 A BR 9814990 A EP 1045869 A NO 20002653 A	29-07-1999 03-10-2000 25-10-2000 14-07-2000
EP 852238 A	08-07-1998	DE 19723132 A DE 19723131 A CA 2226129 A JP 10195390 A NO 976154 A US 6218492 B	09-07-1998 09-07-1998 03-07-1998 28-07-1998 06-07-1998 17-04-2001



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01170

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F220/58 A01N25/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 49 840 A (THE LUBRIZOL CORP.) 12. Mai 1977 (1977-05-12)	
A	WO 99 26991 A (CLARIANT GMBH) 3. Juni 1999 (1999-06-03) in der Anmeldung erwähnt	
A	EP 0 852 238 A (HÜLS AG) 8. Juli 1998 (1998-07-08)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Δ\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/05/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01170

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2549840	A	12-05-1977	KEINE		
WO 9926991	A	03-06-1999	DE	19752093 A	29-07-1999
			BR	9814990 A	03-10-2000
			EP	1045869 A	25-10-2000
			NO	20002653 A	14-07-2000
EP 852238	A	08-07-1998	DE	19723132 A	09-07-1998
			DE	19723131 A	09-07-1998
			CA	2226129 A	03-07-1998
			JP	10195390 A	28-07-1998
			NO	976154 A	06-07-1998
			US	6218492 B	17-04-2001